

DERWENT-ACC-NO: 1983-848378  
DERWENT-WEEK: 198351  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electroless plating of plastics substrate - in which surface is first modified by contacting with radically polymerising cpd. and irradiating with active light

PATENT-ASSIGNEE: TOYO INK MFG CO[TOXW]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0079232 (May 13, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 58196238 A	November 15, 1983	N/A
004 N/A		
JP 91006225 B	January 29, 1991	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 91006225B	N/A	1982JP-0079232
May 13, 1982		

INT-CL (IPC): C08J007/04; C23C003/02 ; C23C018/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58196238A

BASIC-ABSTRACT: Electroless plating is performed on surface-modified plastics substrate. The surface modification is effected by bringing a radically polymerisable cpd. in contact with substrate and irradiating with active light for graft bonding of the cpd.

The plastics substrate includes film, sheet, plate and other moulding products made of polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymer, polyester, polycarbonate, polyimide, epoxy resin, etc. which may contain reinforcing fibre. Pref. radically polymerisable cpd. is carboxylic acid such as (meth) acrylic acid or maleic anhydride. It should pref. be used as 0.01-100, (0.1-10) wt.% soln. in water, mixt. of water and organic

solvent, or water  
soluble organic solvent, etc. The active light includes  
ultraviolet ray,  
electron beam, etc.

Uniform and strongly adhesive plating is formed efficiently in a  
simple  
process. The plating exhibits improved physical and chemical  
properties.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

ELECTROLESS PLATE PLASTICS SUBSTRATE SURFACE FIRST MODIFIED  
CONTACT RADICAL  
POLYMERISE COMPOUND IRRADIATE ACTIVE LIGHT

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@ COPOLYMER POLYESTER POLYCARBONATE  
POLYAMIDE  
POLYEPOXIDE RESIN

DERWENT-CLASS: A35 M13

CPI-CODES: A04-F04A; A04-F05; A10-C03A; A10-C03C; A11-C04B;  
M13-B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0003 0011 0229 2018 2101 2102 2116 2121 2198 2212  
2477 2481 2498  
2513 2522 2545 3252 0016 0020 0038 0403 0410 0417 0494 0501 1282  
1285 1288 1292  
1409 1416 0241 0404 0411 2122 0418 1410 1417 0250 0242 0251 0405  
0412 0419 1411  
1418 2123  
Multipunch Codes: 013 03- 034 037 074 075 076 077 081 104 105  
106 141 143 151  
155 157 158 226 231 246 27- 308 309 353 355 359 435 466 471 476  
502 54& 597 600  
679 684 723 013 03- 034 037 041 046 047 074 075 076 231 246 27&  
308 309 353 355  
359 435 466 471 476 502 54& 597 600 679 723 013 03- 034 037 041  
046 047 074 075  
077 231 246 27& 308 309 353 355 359 435 466 471 476 502 54& 597  
600 679 723 013  
03- 034 037 041 046 047 104 105 106 155 157 231 246 27& 308 309  
353 355 359 435  
466 471 476 502 54& 597 600 679 723 013 03- 034 037 041 046 050  
074 075 076 231  
246 27& 308 309 353 355 359 435 466 471 476 502 54& 597 600 679  
723 013 03- 034

037 041 046 050 074 075 077 231 246 27& 308 309 353 355 359 435  
466 471 476 502  
54& 597 600 679 723 013 03- 034 037 041 046 050 104 105 106 155  
157 231 246 27&  
308 309 353 355 359 435 466 471 476 502 54& 597 600 679 723 013  
03- 034 037 041  
046 047 050 074 075 076 077 104 105 106 155 157 231 246 28& 308  
309 353 355 359  
435 466 471 476 502 54& 597 600 679 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-124636

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-196238

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>

C 08 J 7/04

7/18

C 23 C 3/02

識別記号

1 0 2

1 0 1

庁内整理番号

7446-4F

7446-4F

7011-4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 無電解メッキ方法

東京都中央区京橋二丁目3番13  
号東洋インキ製造株式会社内

⑯ 特 願 昭57-79232

⑰ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)5月13日

東京都中央区京橋二丁目3番13  
号

⑲ 発 明 者 石橋正

明 細 書

1. 発明の名称 無電解メッキ方法

2. 特許請求の範囲

プラスチック製基材に接触させたラジカル重合性化合物を活性光線の照射によりグラフト結合させて表面改質を行なった該基材上に無電解メッキすることを特徴とする無電解メッキ方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、紫外線もしくは電子線等の活性光線を照射することにより、プラスチック製基材に接触させたラジカル重合性化合物をグラフトさせて表面改質を行なった該基材上に無電解メッキする方法に関するものである。

本発明は、無電解メッキを簡略化することにより、無電解メッキの効率化および物理的、化学的性能の改善にある。従来のプラスチック等の高分子化合物への無電解メッキは①脱脂、②エッチング(クロム酸混液に浸漬)、③水洗(十分に)、④中和、⑤水洗、⑥感受性化、⑦水洗、⑧活性化、⑨水

洗、⑩化学メッキ、⑪水洗するという長い工程がとられ、かつ、その条件が複雑であり、制御が困難であるという問題点があった。特に工程②では、被メッキ物に適合したエッチングを施し、被メッキ物表面に化学的結合力を有するように活性化をはかりつつ、表面の凹凸とその形状で付着力を増すようにし、更にメッキ時の被メッキ物の水濡れ性を改良することである。しかし、このエッチングはプラスチックメッキの場合、最っとも律速となり、かつ下地を凹凸にするためメッキ膜の粗さを目立たせることになる。一般にプラスチックでは親水性に乏しく、また金属イオンが析出して金属膜となった時の該金属膜との付着力が得にくいので、プラスチックの種類によって強酸または強アルカリから選ばれた液をエッチング剤として、この液中に70~95℃位の高温度で処理し、粗面化することによって接着力の増加をはかっている。エッチング条件は比較的過酷な条件を必要としない場合でも数分以上はかかり槽が長くなる。時間

短縮のために条件を厳しくすれば表面粗さが大になり、用途が限られてくる。

本発明者は以上の問題点を解決するために種々検討を重ねた結果、従来法とは異なる次の発明をした。すなわち、本発明は、紫外線もしくは電子線等の活性光線を照射することにより、プラスチック製基材に接触させたラジカル重合性化合物をグラフト結合させて表面改質を行なった該基材上に無電解メッキする方法である。

プラスチック製基材の表面改質の方法としては、コロナ放電処理、酸化処理、火炎処理、活性光線グラフト結合、被膜塗布等の種々の表面処理方法が試みられている。コロナ放電処理、酸化処理、火炎処理の諸方法は、基材の化学的性質、機械的性質等を損う欠点を有している。更に、コロナ放電処理では処理効果自身が小さい上、その均一性と持続性が乏しいという難点がある。一方、被膜塗布では高分子基材との接着性に問題があるばかりでなく、プラスチック基材と塗布層との性質が異なるという2層構造

は、表面改質のため活性エネルギー線照射を行なうため、基材の形状はフィルム、シート、板状のものが好ましい。本発明で得られた、メッキされたテープ、シート、ディスク等は生産性、品質均一性の点で優位性を有するものである。

本発明に係わるプラスチック製基材としては活性光線によりラジカル重合性化合物がグラフト結合し易く、かつ、活性光線照射により劣化を受け難いプラスチックであることが好ましく、また、電子線照射により劣化し易い場合には、紫外線照射を用いることが望ましい。

本発明に用いられるラジカル重合性化合物としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸もしくは $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステルを主とする単量体であり、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等である。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、

性のために、処理された基材が固有の機械的性質および化学的性質をかなり失ってしまうという欠点を有している。なお、活性光線グラフト結合自身は従来より知られているが、この方法では処理された基材の性質が失われることも一般に少なく、良好な方法である。

本発明はグラフト結合による表面改質を行なうことにより、表面の物性が一部変わるが、基材の化学的性質および機械的性質を保持しつつ、表面は平滑であるという特徴を有する。また、エッチングのよりな作速にはならず効率的に無電解メッキを行うことができるものである。

本発明に係わるプラスチック製基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、エポキシ樹脂等のフィルム、シート、板、その他成形品であり、2種以上のプラスチックを用いた基材でもよい。さらに、ガラス繊維、炭素繊維等により強化された、寸法安定化した基材でもよい。本発明において

アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸モノ<sup>エチル</sup>エーテル、マレイン酸ジメチル等である。ラジカル重合性化合物としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸もしくは $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル以外に他のラジカル重合性化合物を用いることが出来るが、その量は50重量%未満である。金属との接着性の面から望ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸のようなカルボン酸が良い。

表面改質において、必要に応じて用いられるラジカル重合開始剤は公知のものが用いられる。例えば、ベンゾインエーテル類、アゾビスイソブチルニトリル類等の如く単独で使用できるもの、ベンゾフェノン、アセトフェノン等の如く他分子の活性水素を引き抜くことにより使用できるもの等があるが、電子線の場合は必ずしも使用する必要がなく、紫外線の場合、ラジカル重合性物質の種類と基材の種類との組み合わせにより使用

しなくとも良い。

本発明に用いられるラジカル重合性化合物単独で基材に接触させることも可能であるが、基材表面に薄く塗布するには溶剤を用いることが好ましい。溶剤としては、基材表面を溶解変形させないものであり、公知のものが単独あるいは混合して用いられる。溶液の濃度は0.01~100重量%の範囲であり、望ましくは0.1~10重量%である。水、水と有機溶剤の混合物、水溶性溶剤等は作業の安全性、経済性、後処理の面から有効である。表面処理後、未反応物の除去が必要であり、水溶性ラジカル重合性化合物、溶剤を用いた場合、水洗が可能であり、このような化合物を選択することができる。

本発明において、ラジカル重合性化合物を基材表面に接触させるには、塗布等のあらゆる手段が使用できるが、塗布する場合、ロールコーター、フローコーター、スプレー等公知の手段が用いられる。塗布の場合、接触させる皮膜厚は1~50 $\mu$ である。この塗膜上に約10 $\mu$ 厚程

本発明では、基材に対し①脱脂、②ラジカル重合性化合物を接触させ、さらに保護フィルムで覆い、保護フィルムもしくは基材側から紫外線もしくは電子線等の活性光線の照射、③感受性化、④水洗、⑤活性化、⑥水洗、⑦化学メッキ、⑧水洗という工程で行い、③以降は従来と同じ方法である。この工程で②はエッチングでないため、表面の平滑性、基材の性質を保持しつつ、表面の改質が起る。本発明の最大の特徴はエッチング操作をなくし、基材の性質を保持しつつ、さらに表面凹凸を発生しない状態で無電解化学メッキできるということにある。また、基材の種類により、感受性化の操作を省略することも可能である。

本発明によって得られるメッキ膜は均一でピンホールが少なく、かつ付着力が大きいので、たとえば磁性金属(Co、Ni、Feおよびこれらを主成分とする合金および化合物)をメッキすることにより、磁気テープ、磁気シート、磁気ディスクなどに有効である。また、銅などをメ

度の保護層を設けることが望ましく、保護層としてはポリプロピレン、ポリエステル等が好ましい。保護層で覆うことにより、ラジカル重合性化合物の揮散やはじき等がなくなるという利点がある。保護層にも無電解メッキが可能になる場合もある。

本発明に用いる紫外線の照射の1例を挙げると、2 $\pi$ の紫外線ランプ5本を用い、基材表面とランプとの距離を12cmの場合、ラインスピードとして0.2~20m/分が望ましい。20m/分を超えると、十分な改質が得られず0.2m未満では基材の劣化を起し、本来の基材の性質を損う。電子線の照射の1例を挙げると、0.1~100Mradの照射量が良好であるが、基材の種類により適宜選択することが望ましい。ポリエステル製基材の場合は1~50Mradが良好であり、1Mrad未満では十分な改質が得られず、50Mradを超えるとラインスピードが遅くなり、結局、基材の劣化を起す。

なお、活性光線として、場合によってはX線、 $\alpha$ 線等を利用することも可能である。

ッキし、後で必要なパターンにエッチングすればプリント回路に出来る。また、同様にパターンにして、プリント回路の焼付け用光学マスクにも出来る。本発明によれば、表面改質した部分のみしかメッキされないので、両面メッキの有害な場合にはきわめて有効であり、磁気記録体およびプリント回路などではきわめて有利である。一方、従来のエッチング方法では片面のみ前処理することは非常に困難であり、著しく利点がある。特に良好な面は、エッチングしないためメッキ膜に凹凸がなく、光沢が良好で、平滑性を求める磁気記録体ではきわめて有利である。プリント回路では強力なエッチング工程で浸漬する強酸もしくは強アルカリが残存しないため基板表面抵抗の低下がなく、電流漏洩のトラブルが少ない。なお、基材の両面を1回の処理で行なうことも出来る。

さらに、本発明によりプラスチック製基材に無電解メッキを行なった後、通常の電解メッキを行なうことも出来る。

次に実施例を挙げて、さらに本発明の説明を行なう。

#### 実施例 1

2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルム基材(厚み $70\mu$ )を幅 $140\text{mm}$ 、長さ $140\text{mm}$ に切断し、 $0.1$ 重量%の**アクリル酸**の**アセトン溶液**を $3\mu$ の厚さに塗布し、**ポリエチレンテレフタレートフィルム**(厚み $15\mu$ )で覆い、試料とする。**電子線照射** $20\text{Mrad}$ を行な<sup>(い、保護層を除去し、水洗す)</sup>る。この試料を**ピンクシューマー**(日本カニゼン製)を使用してセンスタイピング2分間行なう。水洗後、**レッドシューマー**(日本カニゼン製)を使用して、**アクチベーション**を $50^\circ\text{C}$ 、3分間行なう。水洗後、**ブルーシューマー**(日本カニゼン製)を使用して**無電解化学メッキ**を $60^\circ\text{C}$ 、1分間行ない、水洗する。十分風乾した後、メッキ膜の機械的性質を調べるため、綿布で $100$ 回こすった後の状態を観察したが良好であった。また、接着性は**セロファンテープ**剝離を行なったが、剝れなかった。

#### 実施例 3

実施例2において**アクリル酸**に代え**メタクリル酸**を用いて同様の操作を行ない、試験したところ、同様結果が得られ、良好であった。

#### 実施例 4

紫外線照射条件は $2\text{KW}$ の紫外線ランプ7本をフィルムの移動方向と垂直方向に並列に並べ、フィルムの移動速度を $10\text{m/分}$ にし、フィルムと紫外線ランプとの距離を $1.2\text{cm}$ とする。ポリプロピレンフィルム( $70\mu$ )の上に $5\mu$ の厚さで、 $0.1$ 重量%の**アクリル酸**の**アセトン溶液**を塗布し、約 $10\mu$ のポリプロピレンフィルムで覆う。この試料を上記の条件にて照射を行なう。水洗後、実施例1と同様の操作を行ない、試験したところ、機械的性質、接着性共に良好な結果を示した。

#### 実施例 5

実施例2の $0.1$ 重量%の**アクリル酸**溶液の代わりに $0.05$ 重量%の**アクリル酸**溶液を用いて、同様の操作を行ない、試験したところ、実施例

#### 比較例 1

実施例1の $0.1$ 重量%の**アクリル酸**の**アセトン溶液**を用い<sup>ない</sup>で、**電子線照射**を行ない、**メッキ**し、同様の操作を行なう。**メッキ膜**は綿布で1回こすってはがれ、膜の機械的強度及び接着性共に悪い結果であった。

#### 実施例 2

ポリイミドフィルム基材(KAPTONHタイプ東レ製)を幅 $140\text{mm}$ 、長さ $140\text{mm}$ に切断し、 $0.1$ 重量%の**アクリル酸**の**アセトン溶液**を $3\mu$ の厚さに塗布し、**ポリエチレンフィルム**(厚み $15\mu$ )を上<sup>(に、保護層を除去し、水洗す)</sup>に覆って試料とする。**電子線照射** $40\text{Mrad}$ を行<sup>な</sup>る。無電解化学メッキは実施例1と同様に行う。結果は実施例1と同様であった。また、 $330^\circ\text{C}$ のオープン中に20分間処理を行なったが、フィルムの収縮した部分は見られたが、メッキ膜との剝離は認められなかった。また、JISC6481のはんだ耐熱性( $260^\circ\text{C}$ 、60秒)の結果も良好であった。

2と同様の結果であり、濃度の影響はほとんど認められなかった。

#### 比較例 2

実施例2の $0.1$ 重量%の**アクリル酸**の**アセトン溶液**を用い<sup>ない</sup>で、**電子線照射**を行ない、**メッキ**して同様の操作を行なった。機械的強度、接着性共に悪い結果であった。

#### 実施例 6

実施例1の**ポリエチレンテレフタレートフィルム**基材に代えて**ポリプロピレンフィルム**基材( $70\mu$ )および**電子線照射** $20\text{Mrad}$ を用いて、同様の操作を行ない、試験したところ、機械的強度、接着性共に良好であった。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社